

На правах рукописи

Грачева Ирина Николаевна

**Электронная структура примесных центров ванадия,
хрома и фотовозбужденных комплексов в
перспективных оптических материалах**

01.04.05 – оптика

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань – 2011

Работа выполнена на кафедре оптики и нанофотоники и в лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники Института физики ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор Салахов Мякзюм Халимулович

кандидат физико-математических наук,
доцент Юсупов Роман Валерьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Козлов Владимир Константинович
доктор физико-математических наук,
профессор Овчинников Игорь Васильевич

Ведущая организация: Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «16» февраля 2012 г. в 14 ч. 40 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.081.07 при ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 16, физический корпус, ауд.210.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского федерального университета.

Автореферат разослан « ____ » _____ 20 ____ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Камалова Д. И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Интенсивное развитие квантовой электроники и оптоэлектроники предполагает поиск новых оптических материалов с практически значимыми, а порой и необычными свойствами. Актуальным направлением является поиск новых активных сред для твердотельных лазеров. К таким средам, в частности, относятся диэлектрические кристаллы, легированные редкоземельными или переходными ионами. Важным этапом изучения активированных кристаллов является определение микроскопической структуры образующихся активаторных центров.

Оптическая спектроскопия и спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) – взаимодополняющие методы исследования кристаллов с примесными переходными ионами. Сочетание этих двух методов позволяет получать более полную информацию о микроскопической структуре центра и его энергетическом спектре. Как правило, данные ЭПР способствуют правильной интерпретации результатов оптической спектроскопии, и наоборот.

Кристаллы фторидов традиционно считаются перспективными материалами квантовой электроники. Одним из таких кристаллов является $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ [1]. Кристаллы KZnF_3 , с одной стороны, обладают хорошо известными преимуществами фторидных матриц. С другой стороны, благодаря высокосимметричной структуре кубического перовскита эти кристаллы являются хорошими модельными объектами для выяснения особенностей формирования электронной структуры. Было установлено, что в процессе роста кристаллов $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ происходит неконтролируемое изменение валентности ионов хрома до состояния Cr^{2+} [2]. Образование ионов Cr^{2+} негативным образом сказывается на генерационных характеристиках выращенных кристаллов [2]. Однако поскольку основным состоянием ионов Cr^{2+} в кристалле KZnF_3 является орбитальный дублет 5E_g , ожидается проявление эффекта Яна-Теллера, и именно это определяет интерес к ним с фундаментальной точки зрения. Можно отметить, что опубликованные к сегодняшнему дню результаты по спектроскопическим исследованиям ионов Cr^{2+} в октаэдрическом лигандном окружении весьма немногочисленны, а порой и противоречивы.

Помимо фторидных матриц, монокристаллы оксидов, легированных $3d$ -ионами различной валентности, также представляют интерес как активные среды лазеров. Одним из таких оксидов является форстерит Mg_2SiO_4 , интерес к которому возник в конце 80-х годов XX века, когда на ионах четырехвалентного хрома, замещающего кремний в тетраэдрическом кислородном окружении, была получена перестраиваемая лазерная генерация в ближнем ИК-диапазоне [3]. Ион ванадия также является перспективным активатором кристаллов форстерита. Во-первых, легированный ванадием форстерит может быть использован в качестве насыщающегося затвора в ближнем ИК-диапазоне [4]. Во-вторых, у кристаллов

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{V}$ в ближнем ИК-диапазоне наблюдается широкополосная люминесценция, что делает их потенциально пригодными в качестве активных сред лазеров [5]. Предполагается, что люминесценция в ближней ИК-области обусловлена ионами V^{3+} в позициях кремния. Однако степень окисления ионов ванадия и замещаемая ими кристаллографическая позиция определяются условиями синтеза образцов. Соответственно, для получения практически значимой активной лазерной среды на основе кристаллов форстерита, легированных ионами ванадия, требуется оптимизация условий роста кристаллов. Поскольку спектроскопия ЭПР является мощным методом исследования, чувствительным как к степени окисления, так и к симметрии ближайшего окружения, и работ, в которых сообщалось бы о систематических исследованиях примесных ионов ванадия в форстерите методом ЭПР, найдено не было, одна из глав диссертации посвящена изучению образца синтетического форстерита с примесью ионов ванадия методом ЭПР.

Среди перспективных оптических материалов особое место занимают кристаллы, свойствами которых можно управлять при помощи внешнего воздействия. К подобным материалам относится ряд высокополяризуемых оксидов со структурой перовскита семейства ABO_3 . Так, в серии работ [6-10] было показано, что облучение кристаллов SrTiO_3 (STO) и KTaO_3 (КТО) светом ультрафиолетового диапазона при низких температурах сопровождается «гигантским фотодиэлектрическим откликом». Интерес к кристаллу КТО связан еще и с тем, что он является т.н. виртуальным сегнетоэлектриком: при понижении температуры его диэлектрическая проницаемость резко возрастает, то есть ведет себя как при приближении к фазовому переходу, однако квантовые флуктуации препятствуют переходу, и параэлектрическая фаза сохраняется. В таком состоянии кристалл оказывается чрезвычайно чувствительным к внешним возмущениям, и фазовый переход может быть индуцирован, например, легированием примесями, такими как Li или Nb [11]. В серии кристаллов $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (КТН) начиная с $x = 0,008$ наблюдается фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние при температуре, зависящей от концентрации ниобия x [12].

В кристаллах КТО и КТН с малым содержанием ниобия наблюдается интенсивное, долгоживущее при низких температурах оптическое поглощение в ближней ИК-области, индуцированное светом УФ-диапазона [13, 14]. Данные кристаллы эффективно обесцвечиваются при интенсивном облучении светом с длиной волны, попадающей в наведенные полосы поглощения. Эти факты делают кристаллы КТО и КТН перспективными в качестве фоторефрактивных материалов, пригодных для оптических устройств трехмерной записи и хранения информации. В то же время природа центров, обуславливающих наведенные спектры поглощения, оставалась невыясненной.

Таким образом, исследование кристаллов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{V}$, $\text{KZnF}_3:\text{Cr}$ и $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ является актуальной задачей с точки зрения получения новых материалов для квантовой электроники, электрооптики и оптических элементов памяти.

Цель работы – исследование электронной структуры примесных центров ионов ванадия, хрома и фотовозбужденных комплексов в перспективных материалах квантовой электроники методами оптической и ЭПР спектроскопии.

Основные задачи

1. Экспериментальное изучение методом ЭПР примесных ионов ванадия в кристалле Mg_2SiO_4 с целью определения микроскопической структуры центра, а именно, степени окисления и позиций, занимаемых ионами в кристалле.

2. Исследование примесных ионов Cr^{2+} в кристалле $KZnF_3$ методами оптической спектроскопии в поле одноосной деформации. Идентификация проявлений эффекта Яна-Теллера и их теоретическая интерпретация.

3. Исследование фотоиндуцированного спектра ЭПР кристалла $KTa_{0,988}Nb_{0,012}O_3$ (КТН-1,2). Выяснение природы центров, ответственных за сигналы фотоиндуцированного ЭПР в кристалле КТН-1,2.

Научная новизна

1. Впервые исследованы спектры ЭПР кристалла Mg_2SiO_4 , легированного ионами ванадия. Показано, что образуется преимущественно один тип центров, образованных ионами V^{4+} в позиции кремния. Определены компоненты g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия такого центра.

2. Разработана физическая модель примесного центра $KZnF_3:Cr^{2+}$, объясняющая природу линейного дихроизма, возникающего в поле одноосного давления в пределах полосы поглощения ионов Cr^{2+} в кристалле $KZnF_3$, и описывающая зависимости величины сигнала дихроизма от давления и температуры.

3. Обнаружен фотоиндуцированный сигнал ЭПР в кристалле серии $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ ($x = 0,012$, КТН-1,2). Установлено, что комплексами, ответственными за фотоиндуцированные спектры ЭПР и оптического поглощения в кристалле КТН-1,2, являются поляронные экситоны $Nb^{4+} - O^-$.

Практическая значимость

1. Приведенная в работе идентификация спектра ЭПР ионов V^{4+} в кристалле форстерита создает основу для экспресс-анализа синтезированных образцов на предмет концентрации такого типа центров. Как следствие, могут быть оптимизированы условия синтеза монокристаллов $Mg_2SiO_4:V$, обеспечивающие целенаправленное образование центров ванадия с заданными степенями окисления в планируемых позициях в кристалле.

2. Практически стопроцентная ориентация ян-теллеровских центров ионов Cr^{2+} в кристалле $KZnF_3$ в поле одноосного давления при сравнительно небольших значениях относительной деформации $\sim 10^{-4}$ может быть использована для создания пьезо-управляемых модуляторов света.

3. На базе разработанной физической модели, описывающей ориентацию ионов с орбитальным дублетом в основном состоянии в поле одноосного давления, предложен относительно простой метод экспериментального определения того, какого типа конфигурация – вытянутая либо сжатая вдоль осей четвертого порядка – стабилизируется за счет эффекта Яна-Теллера в том или ином конкретном случае. Различие проявляется в характере отклонения от линейности зависимости от давления, измеренной в высокотемпературном пределе $kT \gg \delta$. Справедливость данного метода в случае ионов Cr^{2+} в кристалле KZnF_3 подтверждена путем сопоставления с данными по лигандной структуре в спектре электронного парамагнитного резонанса.

4. Установлено, что наведенные УФ-светом интенсивные спектры поглощения в кристалле $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,012$, КТН-1,2) обусловлены образованием метастабильных комплексов типа поляронный экситон $\text{Nb}^{4+}\text{-O}^-$. Это обстоятельство открывает новые возможности целенаправленного поиска перспективных фоторефрактивных материалов на основе легированных высокополяризуемых оксидов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. В кристалл форстерита, выращенный методом Чохральского в атмосфере аргона с 2 об. % водорода, примесные ионы ванадия входят в четырехвалентном состоянии V^{4+} ($3d^1$), замещая атомы кремния в тетраэдрической кислородной координации.

2. Примесные ян-теллеровские центры ионов Cr^{2+} в кристалле KZnF_3 ориентируются в поле одноосного давления, сонаправленного с осью C_4 кристалла. Разработанная модель центра с учетом случайных деформаций в кристалле позволяет описать все имеющиеся экспериментальные данные.

3. Фотовозбужденными метастабильными комплексами, ответственными за наведенные УФ-излучением оптическое поглощение в ближней ИК-области и анизотропный сигнал ЭПР в кристалле КТН-1,2, являются поляронные экситоны, образованные электроном, локализованным на ниобии, и дыркой на кислороде.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих региональных, всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: XII, XIII International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application” (Kazan, Russia, 2009, 2010); XIII международная молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (Казань, Россия, 2009); XI-th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (Pecs, Hungary, 2010); Конференция молодых ученых КФТИ КазНЦ РАН (Казань, Россия, 2010); XIV International Feofilov Symposium on Spectroscopy of crystals doped with rare-earth and transition metal ions (St.-Petersburg, Russia, 2010); Юбилейная конференция

физического факультета КФУ (Казань, Россия, 2010); ежегодная научная конференция Казанского университета (Казань, Россия, 2011); Международная научная конференция «Резонансы в конденсированных средах», посвященная 100-летию профессора С. А. Альтшулера (Казань, Россия, 2011); European Meeting on Ferroelectricity (Bordeaux, France, 2011); International Conference “Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology” (Kazan, Russia, 2011).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 13 работ, включая тезисы докладов, в том числе 3 научные статьи в ведущих рецензируемых изданиях, входящих в перечень научных изданий ВАК.

Личный вклад автора

Вклад автора состоит в участии в постановке задач, в постановке и проведении экспериментов, анализе и обсуждении результатов и формулировке выводов. Автором были выполнены аналитические и численные расчеты.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 114 страниц, включая 30 рисунков и 3 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность работы, формулируются цель и задачи данного диссертационного исследования, а также защищаемые положения и научная новизна работы.

В **первой главе** диссертации представлены результаты исследования кристалла форстерита Mg_2SiO_4 , легированного ионами ванадия, выращенного методом Чохральского в атмосфере аргона с 2 об.% водорода, методом электронного парамагнитного резонанса.

В начале главы приведен краткий обзор литературы по теме исследования, причем упор сделан на те работы, в которых авторы методами ЭПР и оптической спектроскопии определяли валентность и положение в кристалле примесных ионов переходных металлов.

Идеализированную структуру форстерита можно представить как гексагональную плотную упаковку атомов кислорода, между которыми образуются шестикратно координированные (октаэдрические) и четырехкратно координированные (тетраэдрические) пустоты. Половина октаэдрических пустот занята атомами металла, восьмая часть тетраэдрических – атомами кремния. В форстерите имеется два типа кислородных октаэдров, содержащих ионы магния: позиция M1 (точечная группа симметрии C_i) и M2 (точечная группа симметрии C_s).

Тетраэдры, содержащие кремний, имеют группу симметрии C_s . Примесные переходные ионы могут замещать магний в одной из октаэдрически координированных позиций M1 или M2, либо кремний в тетраэдрически координированной позиции. Таким образом, форстерит представляет собой матрицу, в которой примесные ионы переходных металлов могут находиться в различных степенях окисления и занимать различные позиции в структуре. С целью определить валентность примесных ионов ванадия и позиции, занимаемые ими в кристалле форстерита, было предпринято исследование кристалла $Mg_2SiO_4:V$ методом ЭПР.

Угловые зависимости значений резонансных полей для компонент спектра ЭПР в плоскостях ab и ac показаны на рис. 1. В произвольной ориентации магнитного поля наблюдались интенсивные спектры ЭПР не более двух магнитно-неэквивалентных центров в области, соответствующей $g \sim 2$. Спектр каждого центра обладает характерной для иона ванадия сверхтонкой структурой, состоящей из восьми компонент (изотоп ^{51}V , естественная распространенность 99,8%, ядерный спин $I = 7/2$). В диапазоне полей 0 – 1600 мТ сигналов с интенсивностью, сопоставимой с наблюдаемыми восьмерками линий в области $g \sim 2$, зарегистрировано не было. С учетом низкой точечной симметрии в позициях, замещаемых примесными переходными ионами, такое наблюдение является прямым указанием на переходы между подуровнями крамерсова дублета $M_s = \pm 1/2$. Такие дублеты имеются в энергетической структуре ионов V^{4+} и V^{2+} . Однако отсутствие переходов тонкой структуры, проявляющихся в спектрах ионов Cr^{3+} ($3d^3$), изоэлектронных ионам V^{2+} , в кристаллах форстерита [15] позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемые нами спектры обусловлены ионами V^{4+} (электронная конфигурация $3d^1$, $S = 1/2$).

На рис. 1 приведены результаты аппроксимации угловых зависимостей значений резонансных полей сверхтонких компонент методом наименьших квадратов с использованием следующего гамильтониана:

$$H = \beta \mathbf{B} \tilde{g} \mathbf{S} + \mathbf{I} \tilde{A} \mathbf{S} . \quad (1)$$

В результате процедуры аппроксимации определены параметры спинового гамильтониана: главные значения и направления главных осей g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия относительно кристаллографических осей a , b и c :

$$\begin{aligned} g_{xx} &= 1,9078 \pm 0,0012; \quad g_{yy} = 1,9203 \pm 0,0012; \quad g_{zz} = 1,8264 \pm 0,0011; \\ A_{xx} &= (127,7 \pm 0,5) \text{ МГц} = (42,5 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \\ A_{yy} &= (120,0 \pm 0,5) \text{ МГц} = (40,0 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \\ A_{zz} &= (401,0 \pm 1,4) \text{ МГц} = (136,7 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Наблюдение двух магнитно-неэквивалентных центров ионов V^{4+} при вращении постоянного магнитного поля в плоскости ab кристалла и одного в плоскостях ac и bc соответствует локализации ионов ванадия в кристаллографических позициях с точечной симметрией C_s . Это означает, что ионы ванадия находятся либо в позиции

магния М2, либо в позиции кремния. Поскольку в работе [16] было показано, что возбужденное состояние ванадия, переходам в которое отвечает наблюдаемое оптическое поглощение в области 500 – 1200 нм, является орбитальным триплетом, можно сделать вывод, что в нашем случае ионы ванадия замещают кремний, оказываясь в четырехкратном тетраэдрическом окружении ионов кислорода.

Интересным наблюдением оказалась существенная угловая зависимость ширины сверхтонких компонент спектра ЭПР при вращении магнитного поля в плоскостях ac и bc . Такое поведение ширины линии может быть обусловлено наличием разупорядочения магнитных осей центров относительно оси c кристалла. В рамках данного предположения угловая зависимость ширины линии может быть хорошо описана, и было установлено, что разупорядочение имеет место в пределах $\pm 3^\circ$.

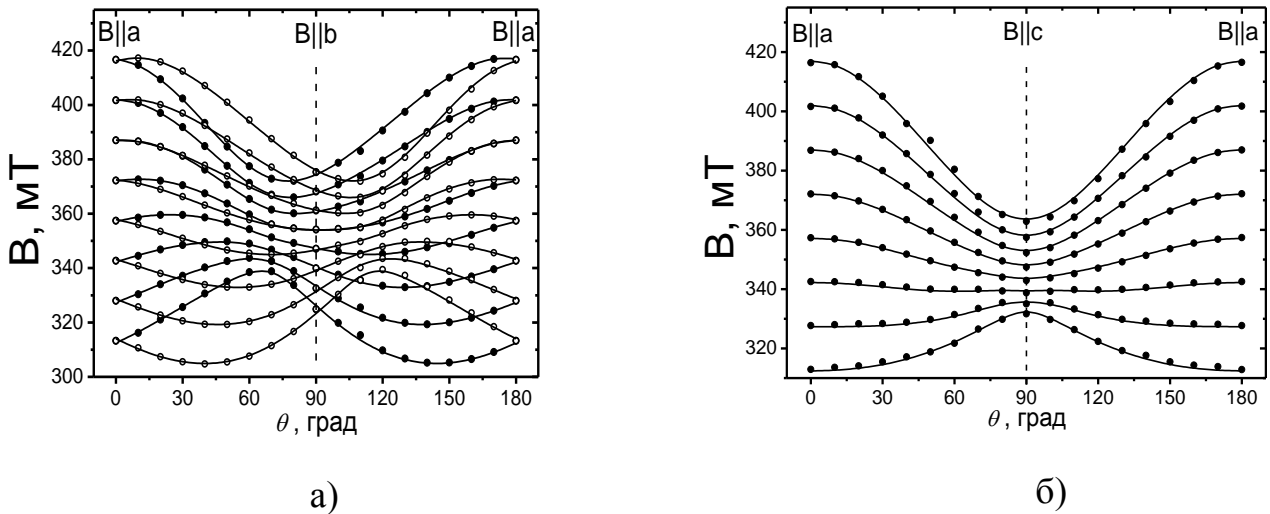


Рис. 1. Угловые зависимости величины резонансного поля для компонент спектра ЭПР кристалла $Mg_2SiO_4:V$ при вращении магнитного поля в плоскостях ab (а) и ac (б). Сплошные линии – результат аппроксимации с использованием гамильтониана (1).

Вторая глава посвящена исследованию ян-теллеровских центров ионов Cr^{2+} в кристалле $KZnF_3$. В данном кристалле ионы хрома замещают ионы цинка, оказываясь в шестикратном октаэдрическом окружении из ионов фтора с точечной симметрией O_h . В этом случае основным состоянием ионов Cr^{2+} является орбитальный дублет 5E_g . В такой ситуации ожидается реализация эффекта Яна-Теллера в пределе сильной вибронной связи [17, 18].

В начале главы приведен обзор литературы по эффекту Яна-Теллера и его проявлениям для случая $E - e$ задачи, когда вырожденные электронные состояния орбитального дублета взаимодействуют с колебаниями ближайшего окружения, преобразующимися по E_g -представлению [17]. Основная часть обзора посвящена исследованиям ионов двухвалентного хрома в различных матрицах. Данных по результатам исследования эффекта Яна-Теллера на ионе Cr^{2+} в кристалле $KZnF_3$ найдено не было.

Для экспериментального изучения особенностей реализации эффекта Яна-Теллера для центра Cr^{2+} в кристалле KZnF_3 , а также определения характерных энергетических масштабов нами были предприняты исследования спектров линейного дихроизма поглощения на электронно-колебательной широкой полосе, соответствующей переходам ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ ионов Cr^{2+} , в поле одноосного давления в области температур 2 – 80 К. Полученные спектры показаны на рис. 2. В условиях слабого поглощения сигнал дихроизма равен $D \approx [\kappa_{\perp}(\lambda) - \kappa_{\parallel}(\lambda)] / 2$, где $\kappa(\lambda)$ – коэффициент поглощения образца.

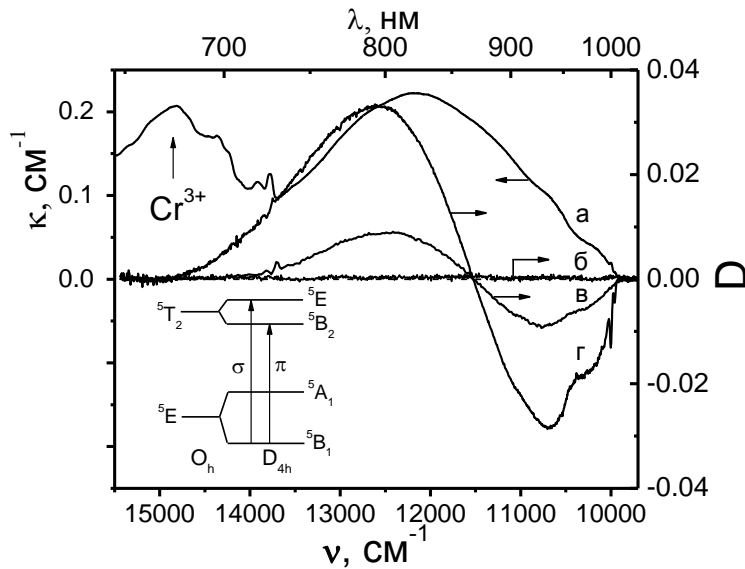


Рис. 2. Спектр поглощения кристалла $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{2+},\text{Cr}^{3+}$ при $T = 4,2$ К (а) и спектры линейного дихроизма поглощения при давлении $P = 60$ МПа, приложенном вдоль оси C_3 при $T = 2,0$ К (б) и C_4 кристалла при температурах 77 К (в) и 2,0 К (г). На вставке показана схема энергетических уровней центра Cr^{2+} в кристаллическом поле симметрии D_{4h} .

Было обнаружено, что при приложении давления вдоль оси C_4 кристалла наблюдается интенсивный сигнал линейного дихроизма. При давлении вдоль оси C_3 кристалла сигнал дихроизма отсутствует. Интенсивность сигнала дихроизма, сопоставимая с коэффициентом поглощения в этой области, указывает на специфический механизм, который задействует значительную часть ансамбля поглощающих свет частиц.

Величина сигнала дихроизма является функцией приложенного давления и температуры. Зависимости величины дихроизма на длине волны 780 нм от приложенного давления для трех различных температур приведены на рис. 3. При давлении, сонаправленном с осью C_4 кристалла, создается лишь компонента тензора деформации $e_{\theta} = (S_{11} - S_{12}) \cdot P$, где S_{11} и S_{12} – компоненты тензора упругой податливости кристалла.

Для объяснения структуры спектра дихроизма и зависимостей величины дихроизма от давления и температуры была предложена физическая модель,

связывающая наши наблюдения с перераспределением центров ионов Cr^{2+} между минимумами адиабатического потенциала. Каждый из трех минимумов соответствует искаженной ядерной конфигурации (в данном случае такими конфигурациями являются вытянутые либо сжатые вдоль одной из трех осей C_4 октаэдр).

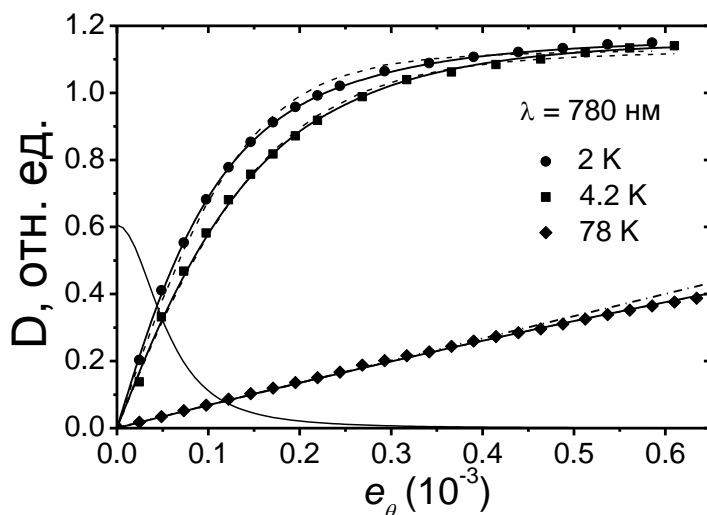


Рис. 3. Аппроксимация зависимостей сигнала линейного дихроизма поглощения ионов Cr^{2+} в кристалле KZnF_3 от величины создаваемой деформации. Символы – экспериментальные данные, сплошные кривые – аппроксимация в рамках модели с учетом распределения случайных деформаций по величине вида (4), пунктирная линия – аппроксимация с усреднением по гауссову распределению случайных деформаций. Сплошная тонкая кривая – распределение случайных деформаций с полученной из аппроксимации шириной (4). Штрихпунктирной линией показана асимптотика (3).

Локализация центров в любом из минимумов адиабатического потенциала соответствует понижению точечной симметрии комплекса $[\text{CrF}_6]^{4-}$ от O_h до D_{4h} . Возбужденный орбитальный триплет ${}^5T_{2g}$ ионов Cr^{2+} оказывается расщепленным на 5E_g и ${}^5B_{2g}$ (см. вставку рис. 2). Ортогонально поляризованные переходы на подуровни данного состояния естественным образом объясняют структуру спектра дихроизма.

При приложении давления вдоль оси C_4 кристалла один из трех минимумов повышает либо понижает свою энергию относительно двух других. Как следствие, происходит перераспределение частиц между минимумами, описываемое распределением Больцмана. При этом возникает анизотропия оптических свойств ансамбля ян-теллеровских центров.

Для количественного описания экспериментальных результатов в рамках предложенной физической модели было найдено аналитическое выражение для величины сигнала дихроизма как функции температуры и приложенного вдоль оси C_4 давления:

$$D \propto \frac{1}{2} \frac{e^{\frac{3x-1}{\tau}} \left(\cosh \frac{\Omega}{\tau} + \frac{x(1-4\sqrt{2}a)}{\Omega} \sinh \frac{\Omega}{\tau} \right) - 1}{2e^{\frac{3x-1}{\tau}} \cosh \frac{\Omega}{\tau} + 1}, \quad (2)$$

где введены безразмерные параметры $x = qV_{ES}e_{\theta} / \delta$, $\tau = 2k_B T / \delta$, $\Omega = \sqrt{(4a^2 + 1)x^2 + 2x + 1}$, $a = r / q$. Здесь V_{ES} – константа электрон-деформационного взаимодействия, δ – туннельное расщепление. В пределе $k_B T \gg \delta \gg qV_{ES}e_{\theta}$ сигнал дихроизма описывается линейной по e_{θ} зависимостью

$$D \propto \frac{qV_{ES}e_{\theta}}{k_B T}. \quad (3)$$

Анализ модели показал, что характер отклонения от асимптотики (3) зависимостей сигнала дихроизма от давления в высокотемпературном пределе $k_B T \gg \delta$ позволяет определить тип стабилизируемой конфигурации. Отклонение в сторону меньших абсолютных значений свидетельствует о стабилизации вытянутого вдоль оси C_4 кластера, в сторону больших – сжатого. Справедливость данного метода в случае ионов Cr^{2+} в кристалле $KZnF_3$ подтверждена путем сопоставления с данными по лигандной структуре в спектре электронного парамагнитного резонанса. В нашем случае для зависимости сигнала дихроизма от давления при $T = 77$ К наблюдается отклонение от линейности в сторону меньших значений (см. рис. 3), что указывает на стабилизацию вытянутой конфигурации кластера. Данный факт находится в согласии с выводом, следующим из анализа суперсверхтонкой структуры спектров ЭПР ионов Cr^{2+} в $KZnF_3$.

Было обнаружено, что описать зависимости от давления при температурах 2,0 К и 4,2 К в рамках единого набора параметров с использованием выражения (2) не представляется возможным. Необходимым оказался учет случайных деформаций, неизбежно присутствующих в кристалле. Отметим, что данный фактор учитывается в большинстве экспериментальных работ по эффекту Яна-Теллера. Анализ задачи с усреднением по различным формам распределения амплитуд случайных деформаций показал, что наилучшее согласие с экспериментальными данными достигается при усреднении по распределению следующего вида [19]:

$$f(x) \propto \frac{1}{(x^2 + w^2)^{3/2}}, \quad (4)$$

где w – характерный параметр (ширина) распределения, x – величина случайной деформации. Такое распределение реализуется, если основным источником случайных деформаций выступают точечные дефекты.

Результаты одновременной аппроксимации трех зависимостей от давления с усреднением на распределении (4) приведены на рис. 3 сплошными линиями. Для сравнения пунктиром показаны результаты аппроксимации с использованием

гауссова распределения случайных деформаций. В результате процедуры аппроксимации были определены параметры модели: $V_{ES} = (32,9 \pm 1,2) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, туннельное расщепление $\delta = 9,2 \pm 1,3 \text{ см}^{-1}$, а также характерная ширина распределения случайных деформаций $w = (6,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$.

Таким образом, в рамках предложенной физической модели объяснена структура наблюдаемого сигнала дихроизма и количественно описаны все полученные экспериментальные данные.

Третья глава диссертационной работы посвящена исследованию фотовозбужденных центров в кристалле $\text{KTa}_{0,988}\text{Nb}_{0,012}\text{O}_3$ (КТН-1,2) методом электронного парамагнитного резонанса. В начале главы приведен краткий обзор литературы по теме исследования. В частности, подчеркнут факт того, что хотя и в кристаллах КТО, и в кристаллах КТН с малой примесью ниобия наблюдается фотоиндуцированное долгоживущее поглощение в ИК-области [13, 14], данные по результатам исследования фотовозбужденных комплексов методом ЭПР присутствуют лишь для кристаллов КТО [20, 21].

Поэтому нами были изучены спектры фотоиндуцированного ЭПР кристалла КТН-1,2. Полученный спектр ЭПР при произвольной ориентации магнитного поля B_0 в плоскости C_4 - C_2 - C_4 показан на рис. 4. Спектры, подобные узкому сигналу I в районе g -фактора ~ 2 , наблюдались ранее и для кристаллов КТО [20, 21]. Второй тип фотоиндуцированного спектра ЭПР представлен на рис. 4 широкой асимметричной полосой с максимумом сигнала на $\sim 500 \text{ мТ}$ (тип II). Такой сигнал прежде не наблюдался ни в КТО, ни в КТН. Данный сигнал обладает сильной угловой зависимостью резонансного поля, он обусловлен аксиальными центрами с осями, направленными вдоль осей C_4 кристалла. В спектрах проявляются два таких центра.

Анализ угловой зависимости значений резонансного поля для сигнала типа II показал, что наблюдаемая угловая зависимость не может быть описана в рамках модели центра со спином $S = \frac{1}{2}$, как это было в случае фотоиндуцированных сигналов ЭПР для кристаллов КТО [20, 21], но может быть описана в модели центра со спином $S = 1$. Результат аппроксимации угловой зависимости с использованием гамильтониана:

$$\hat{H} = D \left\{ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + g_{\parallel} \beta B_z \hat{S}_z + g_{\perp} \beta (B_x \hat{S}_x + B_y \hat{S}_y) \quad (5)$$

для $S = 1$ показан на рис. 5. В результате аппроксимации были получены следующие величины параметров модели:

$$g_{\parallel} = 0,82 \pm 0,04, \quad g_{\perp} = 0,51 \pm 0,03, \quad D = 0,44 \pm 0,03 \text{ см}^{-1}.$$

Были рассмотрены различные варианты фотоиндуцированных центров, ответственных за сигнал типа II в спектре фото-ЭПР кристалла КТН-1,2, такие как одиночные центры ионов Nb^{3+} , Nb^{4+} , парные центры $\text{Nb}^{4+} - \text{Nb}^{4+}$, $\text{Nb}^{4+} - \text{Ta}^{4+}$ и экситоны $\text{Nb}^{4+} - \text{O}^-$. Проведенный нами анализ показал, что единственным центром, который может обладать всеми наблюдаемыми в эксперименте свойствами, является

поляронный экситон $\text{Nb}^{4+} - \text{O}^-$, образованный электроном, локализованным на ниобии, и дыркой на кислороде. Модельные объекты, обладающие такой же электронной структурой « d -электрон + p -дырка», как и экситон $\text{Nb}^{4+} - \text{O}^-$, и названные «вибронными экситонами с переносом заряда» (*charge transfer vibronic exciton*) $\text{Ta}^{4+} - \text{O}^-$ или $\text{Ti}^{3+} - \text{O}^-$, уже предлагались и обсуждались в литературе в качестве источников интенсивного фотоиндуцированного оптического поглощения и «зеленой» люминесценции в кристаллах КТО и STO [22].

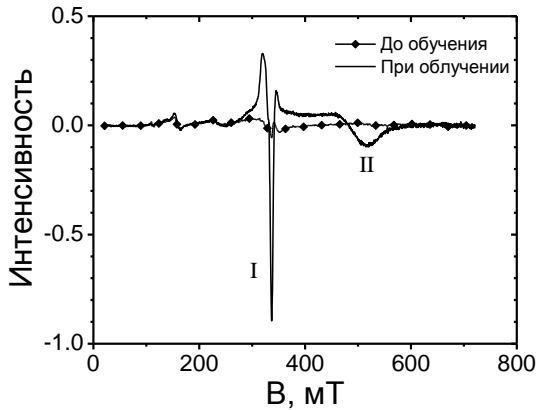


Рис. 4. Спектры ЭПР кристалла КТН-1,2 при $T = 4,6 \text{ К}$ до облучения и в условиях стационарной подсветки; поле B_0 направлено под углом $\theta \sim 40^\circ$ к оси C_4 в плоскости $C_4 - C_2 - C_4$, и $B_1 \parallel C_4$.

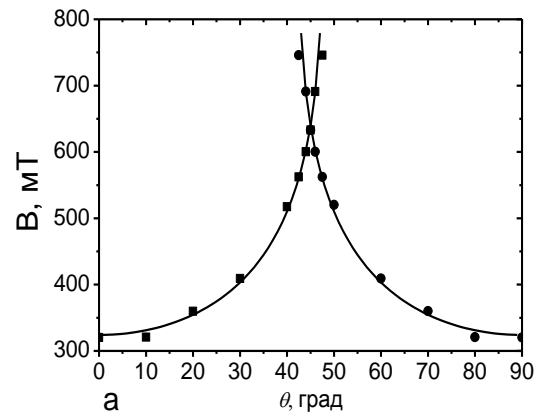


Рис. 5. Угловая зависимость резонансного поля B_{res} сигнала типа II в фотоиндуцированном спектре ЭПР кристалла КТН-1,2. Сплошной линией показана аппроксимация угловой зависимости в модели $S = 1$.

В главе также приведены результаты исследования температурной стабильности фотоиндуцированных центров в кристалле КТН-1,2. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что центры, ответственные за фото-ЭПР и за полосу фотоиндуцированного оптического поглощения с максимумом на $\sim 0,7 \text{ эВ}$ [13, 14], обладают единой природой.

В заключении работы сформулированы основные результаты и выводы:

1. В результате исследований методом ЭПР кристалла форстерита с примесью ванадия, выращенного методом Чохральского в атмосфере аргона с 2 об.% водорода, установлено, что основная доля ванадия представлена ионами V^{4+} в тетраэдрически координированной позиции кремния. В приближении ромбической симметрии центров V^{4+} , допускающем удовлетворительное описание экспериментальных данных, определены компоненты тензоров g и A и ориентация главных магнитных осей центров по отношению к кристаллографическим осям. Показано наличие ориентационного разупорядочения магнитных осей центров по отношению к оси c кристалла в пределах $\pm 3.0^\circ$.

2. Экспериментально показано, что приложение одноосного давления вдоль оси C_4 кристалла $KZnF_3:Cr^{2+},Cr^{3+}$ приводит к появлению линейного дихроизма поглощения в пределах электронно-колебательной полосы, отвечающей переходу ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ ионов Cr^{2+} . Давление вдоль оси C_3 кристалла не приводит к возникновению дихроизма. Наблюдаемое явление обусловлено эффектом Яна-Теллера в основном состоянии 5E_g ионов Cr^{2+} . Зависимости величины дихроизма от давления при температурах 2,0 К, 4,2 К и 77 К описаны в рамках физической модели, основанной на перераспределении центров ионов Cr^{2+} между минимумами адиабатического потенциала основного состояния. Определены параметры модели: константа электрон-деформационного взаимодействия $V_{ES} = (32,9 \pm 1,2) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, туннельное расщепление $\delta = 9,2 \pm 1,3 \text{ см}^{-1}$, а также характерная ширина распределения случайных деформаций $w = (6,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$. Основным источником случайных деформаций в кристалле выступают точечные дефекты.

3. Впервые наблюдался сигнал фотоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса, наведенный УФ-облучением кристаллов $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ ($x = 0,012$), исследованы его угловые и температурные зависимости. Установлено, что комплексами, ответственными за фотоиндуцированные спектры ЭПР и оптического поглощения в кристалле КТН-1,2, являются поляронные экситоны $Nb^{4+} - O^-$ в триплетном состоянии. Температурные зависимости сигнала фотоиндуцированного ЭПР характеризуются двумя энергиями активации: $E_{a1} = 3,7 \pm 0,5 \text{ мэВ}$, отвечающей активации перескоков дырки между ионами кислорода в кластере $[NbO_6]^{7-}$, и $E_{a2} = 52 \pm 4 \text{ мэВ}$, связанной с разрушением экситонов.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Издания, входящие в перечень ВАК

1. Субачева, И.Н. Дихроизм поглощения ионов Cr^{2+} в кристалле $KZnF_3$ в поле одноосного давления / С.И. Никитин, И.Н. Субачева, Р.В. Юсупов // Учен. зап. Казан. ун-та. Физ.-матем. науки. – 2010. – Т. 152, кн. 3. – С. 112 - 118.

2. Gracheva, I.N. Stress-induced orbital alignment of the Cr^{2+} centers in $KZnF_3$ crystal / I.N. Gracheva, S.I. Nikitin, R.V. Yusupov // Journal of Physics: Conference Series. – 2011. – V. 324. – P. 012030 (1-7).

3. Gracheva, I.N. Experimental manifestations of the $Nb^{4+} - O^-$ polaronic excitons in $KTa_{0,988}Nb_{0,012}O_3$ / R.V. Yusupov, I.N. Gracheva, A.A. Rodionov, P.P. Syrnikov, A.I. Gubaev, A. Dejneka, L. Jastrabik, V.A. Trepakov, M.Kh. Salakhov // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84. – P. 174118 (1-7).

Прочие издания

4. Субачева, И.Н. Оптические исследования ян-теллеровских центров ионов Cr^{2+} в кристалле $KZnF_3$ в поле одноосного давления / С.И. Никитин, И.Н. Субачева,

Р.В. Юсупов // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: под ред. М.Х. Салахова, сб. статей, вып. 13. – Казань: Изд-во КГУ, 2009. – С. 237 - 240.

5. Subacheva, I.N. Photoinduced EPR in $\text{KTa}_{0.988}\text{Nb}_{0.012}\text{O}_3$ crystals / A.I. Gubaev, A.A. Rodionov, M.Kh. Salakhov, I.N. Subacheva, P.P. Syrnikov, V.A. Trepakov, R.V. Yusupov // *Magnetic Resonance in Solids, Electronic Journal*. – 2010. – V. 12. – P. 7 - 11.

6. Subacheva, I.N. EPR study of the photoinduced centers in $\text{KTa}_{0.988}\text{Nb}_{0.012}\text{O}_3$ crystals / V.A. Trepakov, I.N. Subacheva, A.A. Rodionov, R.V. Yusupov, P.P. Syrnikov, A.I. Gubaev, D.G. Zverev, M.Kh. Salakhov // *Book of Abstracts 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010)*. – Pecs, Hungary, 2010. – B9.

7. Субачева, И.Н. Фотоиндуцированные центры в кристалле $\text{KTa}_{0.988}\text{Nb}_{0.012}\text{O}_3$: ЭПР исследование / Д.В. Куржунов, И.Н. Субачева, А.А. Родионов // Конференция молодых ученых КФТИ КазНЦ РАН 13-14 апреля 2010 г., сборник материалов конференции. – Казань: ЗАО «Новое знание», 2010. – С. 80 - 87.

8. Gracheva, I.N. EPR study of the vanadium-doped forsterite crystal / I.N. Gracheva, A.A. Rodionov, V.B. Dudnikova, M.Kh. Salakhov, N.I. Silkin, V.F. Tarasov, R.V. Yusupov, E.V. Zharikov // *Actual problems of magnetic resonance and its application: XIII International Youth Scientific School, Proceedings*. – Kazan, Kazan Federal University, 2010. – P. 189 - 193.

9. Subacheva, I.N. Optical studies of the uniaxial stress-induced alignment of Jahn-Teller Cr^{2+} centers in KZnF_3 crystal / S.I. Nikitin, I.N. Subacheva, R.V. Yusupov // *In Book of Abstracts of the XIV International Feofilov Symposium on Spectroscopy of crystals doped with rare-earth and transition metal ions*. – St.-Petersburg, 18 - 21 October 2010. – P. 103 - 104.

10. Subacheva, I.N. Photoinduced complexes in $\text{KTa}_{0.988}\text{Nb}_{0.012}\text{O}_3$ crystal: EPR study / I.N. Subacheva, A.A. Rodionov, R.V. Yusupov, V.A. Trepakov, P.P. Syrnikov, A.I. Gubaev, M.Kh. Salakhov // *In Book of Abstracts of the XIV International Feofilov Symposium on Spectroscopy of crystals doped with rare-earth and transition metal ions*. – St.-Petersburg, 18 - 21 October 2010. – P. 155.

11. Gracheva, I.N. Experimental manifestations of the Nb^{4+} - O^- polaronic excitons in $\text{KTa}_{0.988}\text{Nb}_{0.012}\text{O}_3$ / R.V. Yusupov, I.N. Gracheva, A.A. Rodionov, A. Dejneka, P.P. Syrnikov, A.I. Gubaev, V.A. Trepakov, M.Kh. Salakhov // *In Book of Abstracts of International Conference Resonances in Condensed Matter*. – Kazan, 21 – 25 June 2011. – P. 10.

12. Gracheva, I.N. Stress-induced orbital alignment of the Cr^{2+} centers in KZnF_3 crystal / I.N. Gracheva, S.I. Nikitin, R.V. Yusupov // *In Book of Abstracts of International Conference Resonances in Condensed Matter*. – Kazan, 21 – 25 June 2011. – P. 121.

13. Gracheva, I.N. Photo-EPR Studies of KTN-1.2: Evidences of the Nb^{4+} - O^- Polaronic Excitons / R.V. Yusupov, I.N. Gracheva, A.A. Rodionov, P.P. Syrnikov, A. Dejneka, A.I. Gubaev, V.A. Trepakov, M.Kh. Salakhov // *In Book of Abstracts of*

International Conference Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology. – Kazan, 1-5 November, 2011. – P. 107 – 108.

Список цитируемой литературы

1. Brauch, U. $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ – A tunable solid state NIR-laser / U. Brauch, U. Dürr // *Optics Comm.* – 1984. – V. 49. – № 1. – P. 61 - 64.
2. Никитин, С.И. Спектроскопические и генерационные исследования кристаллов KZnF_3 , активированных ионами хрома: Дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 : защищена 25.04.96 / Никитин Сергей Иванович. – Казань, 1996. – 159 с.
3. Laser Action in Chromium-Doped Forsterite / V. Petricevic [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – V. 52. – P. 1040 - 1042.
4. Zharikov, E.V. Luminescent dopants / E.V. Zharikov, V.A. Smirnov // *Wide Gap Luminescent Materials: Theory and Applications* / ed. by S. R. Rotman. – Kluwer Academic, Nowell, MA, 1997. – P. 13 - 337.
5. Spectroscopy of forsterite single crystals doped with ions of nickel and vanadium / A.G. Avanesov [et al.] // *J. Appl. Spectrosc.* – 1993. – V.59. – № 1-2. – P. 582 - 584.
6. A Gigantic Photoinduced Dielectric Constant of Quantum Paraelectric Perovskite Oxides Observed under a Weak DC Electric Field / M. Takesada [et al.] // *J. Phys. Soc. Japan.* – 2003. – V. 72. – P. 37 - 40.
7. Giant Photo-Induced Dielectricity in SrTiO_3 / T. Hasegawa [et al.] // *J. Phys. Soc. Japan.* – 2003. – V. 72. – P. 41 - 44.
8. Katayama, I. Critical behaviors of photoinduced giant permittivity in potassium tantalite / I. Katayama, Y. Ichikawa, K. Tanaka // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67. – P. 100102(R).
9. Uchida, K. First-principles calculations of carrier-doping effects in SrTiO_3 / K. Uchida, S. Tsuneyuki, T. Schimitsu // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68. – P. 174107.
10. Photoinduced Phenomena in Quantum Paraelectric Oxides by Ultraviolet Laser Irradiation / M. Takesada [et al.] // *Ferroelectrics.* – 2004. – V. 298. – P. 317 - 323.
11. Höchli, U. T. Orientational Glasses / U. T. Höchli, K. Knorr, A. Loidl // *Advances in Physics.* – 1990. – V. 39. – P. 405 - 615.
12. Boatner, L.A. Phase diagram of ferroelectric potassium tantalate niobate / L.A. Boatner, U.T. Höchli, H. Weibel // *Helv. Phys. Acta.* – 1977. – V. 50. – P. 620 - 622.
13. UV Light-Induced IR Absorption and Photoconductivity in $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ / V.A. Trepakov [et al.] // *Ferroelectrics.* – 2006. – V. 334. – P. 113 - 123.
14. Photochromism and polaronic photocharge localization in diluted $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ / A.I. Gubaev [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 100. – P. 023106.
15. Rager, H. Electron spin resonance of trivalent chromium in forsterite Mg_2SiO_4 / H. Rager // *Phys. Chem. Miner.* – 1977. – V. 1. – P. 371 - 378.

16. Vanadium in forsterite: oxidation states and structural localization in the crystals grown by the Czochralski technique / T.F. Veremeichik [et al.] // *Optical Materials*. – 2002. – V. 19. – P. 319 - 328.
17. Берсукер, И.Б. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах / И.Б. Берсукер, В.З. Полингер. – М. : Наука, 1983. – 336 с.
18. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов: в 2 т. / А. Абрагам, Б. Блини. – М. : Мир, 1973.
19. Random Fields in Disordered Magnetics with Jahn-Teller Ions / M.A. Ivanov [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1983. – V. 36. – P. 26 - 38.
20. Symmetry-breaking Ta⁴⁺ centers in KTaO₃ / V.V. Laguta [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 1998. – V. 58. – P. 156 - 163.
21. Maiwald, M. O⁻ dynamic Jahn-Teller polarons in KTaO₃ / M. Mainwald, O.F. Schirmer // *Europhys. Lett.* – 2003. – V. 64. – № 6. – P. 776 - 782.
22. Polaronic-type excitons in ferroelectric oxides: Microscopic calculations and experimental manifestation / V.S. Vikhnin [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2002. – V. 65. – P. 104304.